

=US-A-5,851,300



10

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08B 31/00, 35/00, D21H 17/29, 21/20		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/13525
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Mai 1996 (09.05.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04075		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Oktober 1995 (17.10.95)			
(30) Prioritätsdaten: P 44 38 708.3 29. Oktober 1994 (29.10.94) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, FI, JP, NZ, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LINHART, Friedrich [DE/DE]; Richard-Kuhn-Strasse 37, D-69123 Heidelberg (DE). STANGE, Andreas [DE/DE]; Tannhäuserring 36, D-68199 Mannheim (DE). SCHUHMACHER, Rudolf [DE/DE]; Römerstrasse 7a, D-67459 Böhl-Iggelheim (DE). HARTMANN, Heinrich [DE/DE]; Weinheimer Strasse 46, D-67117 Limburgerhof (DE). DENZINGER, Walter [DE/DE]; Wormser Landstrasse 65, D-67346 Speyer (DE). NIESSNER, Manfred [DE/DE]; Gotenstrasse 25, D-67105 Schifferstadt (DE). NILZ, Claudia [DE/DE]; Gartenstrasse 29, D-67127 Rödersheim-Gronau (DE). REUTHER, Wolf- gang [DE/DE]; Am Pferchelhang 16, D-69118 Heidelberg (DE). MEIXNER, Hubert [DE/DE]; Edigheimer Strasse 45, D-67069 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: CATIONIC MODIFICATION PROCESS FOR STARCH AND USE OF CATIONICALLY MODIFIED STARCH			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KATIONISCHEN MODIFIZIERUNG VON STÄRKE UND VERWENDUNG DER KATION- ISCH MODIFIZIERTEN STÄRKE			
(57) Abstract			
In a cationic modification process for starch, starch is reacted with polymers that contain amino and/or ammonium groups in an aqueous medium at temperatures from 115 to 180 °C under an increased pressure and in the absence of oxidisers, polymerisation initiators and alkali. The reaction is conducted so that maximum 10% by weight starch has its molar weight reduced. Also disclosed is the use of the thus obtained reaction products as dry strength agents for paper.			
(57) Zusammenfassung			
Verfahren zur kationischen Modifizierung von Stärke durch Umsetzung von Stärke mit Polymeren, die Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthalten, in wäßrigem Medium bei Temperaturen von 115 bis 180 °C unter erhöhtem Druck in Abwesenheit von Oxidationsmitteln, Polymerisationsinitiatoren und Alkali, wobei man die Umsetzung in der Weise durchführt, daß bei höchstens 10 Gew.-% der Stärke ein Molgewichtsabbau eintritt, und Verwendung der so erhältlichen Umsetzungsprodukte als Trockenverfestigungsmittel für Papier.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur kationischen Modifizierung von Stärke und Verwendung der kationisch modifizierten Stärke

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kationischen Modifizierung von Stärke durch Umsetzung von Stärke mit Polymeren, die Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthalten in wäßrigem Medium bei 10 Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke in Abwesenheit von Oxidationsmitteln, Polymerisationsinitiatoren und Alkali.

Zur Erhöhung der Trockenfestigkeit von Papier, ist z.B. aus 15 Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim - New York, 1979, Band 17, Seite 581, bekannt, wäßrige Anschlammungen von nativen Stärken, die durch Erhitzen in eine wasserlösliche Form überführt werden, als Massezusatz bei der Herstellung von Papier zu verwenden. Die Retention der in 20 Wasser gelösten Stärken an die Papierfasern im Papierstoff ist jedoch gering. Eine Verbesserung der Retention von Naturprodukten an Cellulosefasern bei der Herstellung von Papier ist beispielsweise aus der US-A-3 734 820 bekannt. Darin werden Pfropfcopolymerisate beschrieben, die durch Pfropfen von Dextran, einem in 25 der Natur vorkommenden Polymerisat mit einem Molekulargewicht von 20.000 bis 50 Millionen, mit kationischen Monomeren, z.B. Diallyldimethylammoniumchlorid, Mischungen aus Diallyldimethylammoniumchlorid und Acrylamid oder Mischungen aus Acrylamid und basischen Methacrylaten, wie Dimethylaminoethylmethacrylat, her- 30 gestellt werden. Die Pfropfpolymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart eines Redoxkatalysators durchgeführt.

Aus der US-A-4 097 427 ist ein Verfahren zur Kationisierung von Stärke bekannt, bei dem man die Stärkekekochung in einem alkali- 35 schen Medium in Gegenwart von wasserlöslichen quaternären Ammoniumpolymerisaten und eines Oxidationsmittels durchführt. Als quaternäre Ammoniumpolymerisate kommen u.a. auch quaternisierte Diallyldialkylaminopolymerisate oder quaternisierte Polyethylenimine in Betracht. Als Oxidationsmittel verwendet man beispielsweise Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, Natriumhypochlorit, 40 Ozon oder tert.-Butylhydroperoxid. Die auf diese Weise hergestellten modifizierten kationischen Stärken werden als Trockenverfestigungsmittel bei der Herstellung von Papier dem Papierstoff zugegeben. Jedoch wird das Abwasser durch einen sehr hohen CSB- 45 Wert (chemischer Sauerstoff-Bedarf) belastet.

2

Aus der US-A-4 146 515 ist ein Verfahren zur Herstellung von kationischer Stärke bekannt, die für Oberflächenleimung und Beschichtung von Papier- und Papierprodukten verwendet wird. Gemäß diesem Verfahren wird eine wäßrige Anschlammung von oxidiertem Stärke zusammen mit einem kationischen Polymeren in einem kontinuierlichen Kocher aufgeschlossen. Als kationische Polymere kommen Kondensate aus Epichlorhydrin und Dimethylamin, Polymerisate von Diallyldimethylammoniumchlorid, quaternisierte Reaktionsprodukte von Ethylenchlorid und Ammoniak, quaternisiertes Polyethylenimin sowie quaternisiertes Polyepichlorhydrin in Betracht.

Aus der US-A-3 467 608 ist ein Verfahren zur Herstellung einer kationischen Stärke bekannt, bei dem man eine Aufschlammung von Stärke in Wasser zusammen mit einem Polyalkylenimin oder Polyalkylenpolyamin mit einem Molekulargewicht von mindestens 50.000 etwa 0,5 bis 5 Stunden lang auf eine Temperatur von etwa 70 bis 110°C erhitzt. Die Mischung enthält 0,5 bis 40 Gew.-% Polyalkylenimin oder Polyalkylenpolyamin und 99,5 bis 60 Gew.-% Stärke. Gemäß Beispiel 1 wird ein Polyethylenimin mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 200.000 in verdünnter wäßriger Lösung mit Kartoffelstärke 2 Stunden lang auf eine Temperatur von 90°C erhitzt. Die modifizierte Kartoffelstärke kann in einer Mischung aus Methanol und Diethylether ausgefällt werden. Die in der US-A-3 467 608 beschriebenen Reaktionsprodukte aus Stärke und Polyethylenimin bzw. Polyalkylenpolyaminen werden als Flockungsmittel verwendet.

Aus der EP-A-0 282 761 und der DE-A-3 719 480 sind Herstellungsverfahren für Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit bekannt. Bei diesem Verfahren werden als Trockenverfestiger Umsetzungsprodukte eingesetzt, die durch Erhitzen von nativer Kartoffelstärke mit kationischen Polymeren wie Vinylamin-, N-Vinylimidazolin- oder Diallyldimethylammonium-Einheiten enthaltenden Polymeren bzw. Polyethylenimine in wäßrigem Medium auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke in Abwesenheit von Oxidationsmitteln, Polymerisationsinitiatoren und Alkali erhältlich sind.

Aus der EP-B-0 301 372 ist ein ebensolcher Prozeß bekannt, bei dem entsprechend modifizierte, enzymatisch abgebaute Stärken zum Einsatz kommen. Unter den dort abgegebenen Aufschlußbedingungen für native Stärke wird neben einem unvollständigen Aufschluß (spektroskopische Untersuchungen zeigen ungelöste, teilweise nur angequollene Stärkekörner) auch eine größere Menge an Abbauprodukten (Abbauraten > 10 %) gefunden.

3

Aus der US-A-4 880 497 und der US-A-4 978 427 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trocken- und Naßfestigkeit bekannt, bei dem man entweder auf die Oberfläche des Papiers oder zum Papierstoff vor der Blattbildung ein hydrolysiertes Copolymerisat als Verfestigungsmittel zusetzt, das durch Copolymerisieren von N-Vinylformamid und ethylenisch ungesättigten Monomeren, wie beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat oder Alkylvinylether und Hydrolysieren von 30 bis 100 mol-% der Formylgruppen des Copolymerisats unter Bildung von Aminogruppen erhältlich ist. Die hydrolysierten Copolymeren werden in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf trockene Fasern, eingesetzt.

Aus der DE-A-4 127 733 sind hydrolysierte Pfropfpolymerisate von N-Vinylformamid und Saccharidstrukturen enthaltenden Naturstoffen bekannt, die als Trocken- und Naßverfestigungsmittel Anwendung finden. Die Hydrolyse der Pfropfpolymeren unter sauren Bedingungen hat jedoch einen starken Molekulargewichtsabbau der Saccharide zur Folge.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, gegenüber den bekannten Verfahren eine weitergehende kationische Modifizierung von Stärke zu erreichen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung liegt darin, gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Trocken- und Naßfestigungsmittel für Papier zur Verfügung zu stellen.

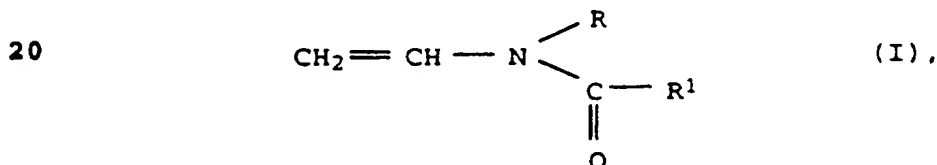
Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur kationischen Modifizierung von Stärke durch Umsetzung von Stärke mit Polymeren, die Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthalten in wäßrigem Medium bei Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke in Abwesenheit von Oxidationsmitteln, Polymerisationsinitiatoren und Alkali, wenn man die Umsetzung in dem Temperaturbereich von 115 bis 180°C unter erhöhtem Druck in der Weise durchführt, daß bei höchstens 10 Gew.-% der eingesetzten Stärke ein Molekulargewichtsabbau eintritt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können sämtliche Stärken eingesetzt werden, z.B. native Stärken aus der Gruppe Maisstärke, Kartoffelstärke, Weizenstärke, Reisstärke, Tapiokastärke, Sagostärke, Sorghumstärke, Maniokstärke, Erbsenstärke oder Mischungen der genannten nativen Stärken. Besonders bevorzugt werden solche Stärken eingesetzt, die einen Amylopektiningehalt von mindestens 95 Gew.-% haben. Bevorzugt sind Stärken mit einem Gehalt an Amylopektin von mindestens 99 Gew.-%. Solche Stärken können beispielsweise durch Stärkefraktionierung üblicher nativer Stärken oder durch Züchtungsmaßnahmen aus solchen Pflanzen gewonnen werden, die praktisch reine Amylopektinstärke produzieren, vgl. Günther Tegge, Stärke und Stärkederivate, Hamburg, Bers-Verlag

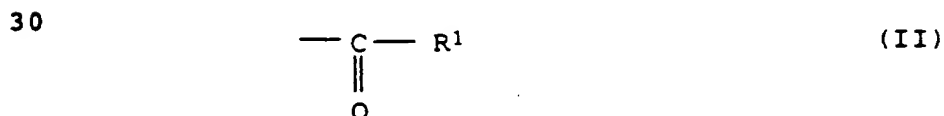
1984, Seiten 157-160. Stärken mit einem Amylopektingehalt von mindestens 95, vorzugsweise mindestens 99 Gew.-% sind auf dem Markt erhältlich. Sie werden als Wachsmaisstärke, Wachskartoffelstärke oder Wachswizenstärke angeboten. Die genannten nativen Wachsstärken können entweder allein oder auch in Mischung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich alle Polymeren, die Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthalten. Diese Verbindungen werden im folgenden als kationische Polymere bezeichnet. Sie sind zum Teil aus den zum Stand der Technik genannten Literaturstellen bekannt, z.B. EP-B-0 282 761, EP-B-0 301 372 und EP-B-0 418 343.

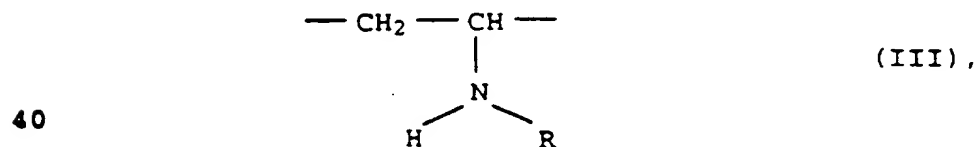
Als kationische Polymerisate eignen sich beispielsweise Vinylamineinheiten enthaltende Homo- und Copolymerisate. Polymerisate dieser Art werden nach bekannten Verfahren durch Polymerisieren von N-Vinylcarbonsäureamiden der Formel



25 in der R, $\text{R}^1=\text{H}$ oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeutet, allein oder in Gegenwart von anderen damit copolymerisierbaren Monomeren und Hydrolyse der entstehenden Polymerisate mit Säuren oder Basen unter Abspaltung der Gruppierung



35 und unter Bildung von Einheiten der Formel



in der R die in Formel (I) angegebene Bedeutung hat, hergestellt.

45 Geeignete Monomere der Formel (I) sind beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinyl-N-ethylformamid, N-Vinyl-N-propylformamid, N-Vinyl-N-isopropylformamid, N-Vinyl-N-

butylformamid, N-Vinyl-N-sek.butylformamid, N-Vinyl-N-tert.butylformamid, N-Vinyl-N-pentylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid und N-Vinyl-N-methylpropionamid. Vorzugsweise setzt man bei der Herstellung von Polymeren, die Einheiten der Formel 5 (III) einpolymerisiert enthalten, N-Vinylformamid ein.

Die hydrolysierten Polymerisate, die Einheiten der Formel (III) enthalten, haben K-Werte von 15 bis 300, vorzugsweise 30 bis 200, bestimmt nach H. Fikentscher in 5 gew.-%iger wäßriger Kochsalzlösung bei pH 7, einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%. Hydrolysierte Copolymerisate der Monomeren (I) enthalten beispielsweise

- 1) 99 bis 1 Mol-% N-Vinylcarbonsäureamide der Formel (I) und
- 15 2) 1 bis 99 Mol-% andere, damit copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte Monomere,

wie beispielsweise Vinylester von gesättigten Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat. Geeignet sind auch ungesättigte C₃- bis C₆-Carbonsäuren, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Vinyllessigsäure sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, Ester, Amide und Nitrile, beispielsweise Methacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und 25 Ethylmethacrylat oder mit Glykol- bzw. Polyglykolestern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe der Glykole und Polyglykole verestert ist, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie die Acrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen 30 eines Molgewichts von 1.500 bis 10.000. Weiterhin sind geeignet die Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylmethacrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat. Die basischen Acrylate werden in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren wie Ameisensäure oder 40 Benzolsulfonsäure, oder in quaternisierter Form eingesetzt. Geeignete Quaternisierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

45 Außerdem eignen sich als Comonomere 2) ungesättigte Amide wie beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und -diamide mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen wie z.B. N-Methyl-

6

acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert.-Butylacrylamid sowie basische (Meth)acrylamide, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid.

Weiterhin sind als Comonomere geeignet N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole wie z.B. N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol, und N-Vinylimidazoline wie z.B. Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin, und N-Vinyl-2-ethylimidazolin. N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden außer Form der freien Basen auch in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren neutralisiert oder in quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird.

20

Außerdem kommen als Comonomere 2) Sulfogruppen enthaltende Monomere wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure oder Acrylsäure-3-sulfo-
propylester in Frage.

25

Bei der Verwendung von basischen Comonomeren 2) wie z.B. basische Acrylester und -amide kann oftmals auf eine Hydrolyse der N-Vinylcarbonsäureamide verzichtet werden. Die Copolymerisate umfassen Terpolymerisate und solche Polymerisate, die zusätzlich mindestens ein weiteres Monomer einpolymerisiert enthalten.

30

Bevorzugt sind hydrolysierte Copolymerisate aus

1) N-Vinylformamid und

35

2) Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat. Acrylnitril und N-Vinylpyrrolidon sowie hydrolysierte Homopolymerisate von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von 2 bis 100, vorzugsweise 30 bis 95 Mol-%.

40

Bei Copolymerisaten, die Vinylester einpolymerisiert enthalten, tritt neben der Hydrolyse der N-Vinylformamideinheiten eine Hydrolyse der Estergruppen unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten ein. Einpolymerisiertes Acrylnitril wird ebenfalls bei der Hydrolyse chemisch verändert, wobei z.B. Amid- und/oder Carboxylgruppen entstehen.

45

Als kationische Polymere kommen weiterhin Ethylenimin-Einheiten einpolymerisiert enthaltende Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um Polyethylenimine, die durch Polymerisieren von Ethylenimin in Gegenwart von sauren Katalysatoren wie Ammoniumhydrogensulfat, Salzsäure oder chlorierten Kohlenwasserstoffen wie Methylchlorid, Ethylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform, erhältlich sind. Solche Polyethylenimine haben beispielsweise in 50 gew.-%iger wäßriger Lösung eine Viskosität von 500 bis 33.000, vorzugsweise 1.000 bis 31.000 mPa·s (gemessen nach Brookfield bei 20°C und 20 UPM). Zu den Polymeren dieser Gruppe gehören auch mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine, die gegebenenfalls noch durch Umsetzung mit einem mindestens bifunktionellen Vernetzer vernetzt sein können. Produkte dieser Art werden beispielsweise durch Kondensieren einer Dicarbonsäure wie Adipinsäure mit einem Polyalkylenpolyamin wie Diethylentriamin oder Triethyltetramin, Pfropfen mit Ethylenimin und Reaktion mit einem mindestens bifunktionellen Vernetzer, z.B. Bischlorhydrinäther von Polyalkylenglykolen hergestellt, vgl. US-A-4 144 123 und US-A-3 642 572.

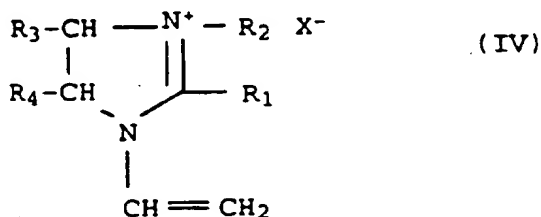
20

Weiterhin kommen zur Stärkemodifizierung Polymerisate in Betracht, die als charakteristische Monomereinheit Diallyldimethylammoniumchlorid enthalten. Polymerisate dieser Art sind bekannt. Unter Polymerisaten des Diallyldimethylammoniumchlorids sollen in erster Linie Homopolymerisate sowie Copolymerisate mit Acrylamid und/oder Methacrylamid verstanden werden. Die Copolymerisation kann dabei in jedem beliebigen Monomerverhältnis vorgenommen werden. Der K-Wert der Homo- und Copolymerisate des Diallyldimethylammoniumchlorids beträgt mindestens 30, vorzugsweise 95 bis 180.

30

Als kationische Polymerisate eignen sich auch Homo- und Copolymerisate von gegebenenfalls substituierten N-Vinylimidazolinen. Es handelt sich hierbei ebenfalls um bekannte Stoffe. Sie können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-B-1 182 826 dadurch hergestellt werden, daß man Verbindungen der Formel

40

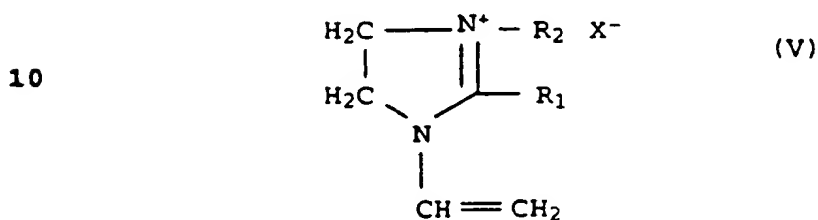


in der R_1 , $\text{R}_2=\text{H}$, C_1 - bis C_{18} -Alkyl, Benzyl, Aryl, R_3 , $\text{R}_4=\text{H}$, C_1 - bis C_4 -Alkyl und X^- ein Säurerest bedeutet, gegebenenfalls zusammen mit Acrylamid und/oder Methacrylamid in wäßrigem Medium bei pH-

8

Werten von 0 bis 8, vorzugsweise von 1,0 bis 6,8 in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren, die in Radikale zerfallen, polymerisiert.

5 Vorzugsweise setzt man bei der Polymerisation 1-Vinyl-2-imidazolin-Salze der Formel (V) ein,



15

in der R_1 , $\text{R}_2 = \text{H}$, CH_3 , C_2H_5 , n - und i - C_3H_7 , C_6H_5 und X^- ein Säurerest ist. X^- steht vorzugsweise für Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , $\text{CH}_3\text{-O-SO}_3^-$, R-COO^- und $\text{R}_2 = \text{H}$, C_1 - bis C_4 -Alkyl und Aryl.

- 20 Der Substituent X^- in den Formeln (IV) und (V) kann prinzipiell jeder beliebige Säurerest einer anorganischen sowie einer organischen Säure sein. Die Monomeren der Formel (IV) werden erhalten, indem man die freien Basen, d.h. 1-Vinyl-2-imidazoline, mit der äquivalenten Menge einer Säure neutralisiert. Die Vinyl-
- 25 imidazoline können auch beispielsweise mit Trichloressigsäure, Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure neutralisiert werden. Außer Salzen von 1-Vinyl-2-imidazolinen kommen auch quaternisierte 1-Vinyl-2-imidazoline in Betracht. Sie werden hergestellt, indem man 1-Vinyl-2-imidazoline, die gegebenenfalls in 2-, 4- und
- 30 5-Stellung substituiert sein können, mit bekannten Quaternisierungsmitteln umsetzt. Als Quaternisierungsmittel kommen beispielsweise C_1 - bis C_{18} -Alkylchloride oder -bromide, Benzylchlorid oder -bromid, Epichlorhydrin, Dimethylsulfat und Diethylsulfat in Frage. Vorzugsweise verwendet man Epichlorhydrin, Benzylchlorid,
- 35 Dimethylsulfat und Methylchlorid.

Zur Herstellung der wasserlöslichen Homopolymerisate werden die Verbindungen der Formeln (IV) oder (V) vorzugsweise in wäßrigem Medium polymerisiert.

40

- Da die Verbindungen der Formel (IV) relativ teuer sind, verwendet man aus ökonomischen Gründen vorzugsweise als kationische Polymerisate Copolymerisate von Verbindungen der Formel (IV) mit Acrylamid und/oder Methacrylamid. Diese Copolymerisate enthalten die
- 45 Verbindungen der Formel (IV) dann lediglich in wirksamen Mengen, d.h. in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%. Für die Modifizierung nativer Stärken besonders geei-

gnet sind Copolymerisate aus 60 bis 85 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid und 15 bis 40 Gew.-% N-Vinylimidazolin oder N-Vinyl-2-methylimidazolin. Die Copolymerisate können weiterhin durch Einpolymerisieren von anderen Monomeren wie Styrol, N-Vinylformamid, Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, C₁- bis C₄-Alkylvinylether, N-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren sowie deren Ester, Amide und Nitrile, Natriumvinylsulfonat, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid in Mengen bis zu 25 Gew.-% modifiziert werden. 10 Besonders geeignet für die Modifizierung nativer Stärken sind Copolymerisate, die

- 1) 70 bis 97 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid,
- 2) 2 bis 20 Gew.-% N-Vinylimidazolin oder N-Vinyl-2-methylimida-
15 zolin und
- 3) 1 bis 10 Gew.-% N-Vinylimidazol

einpolymerisiert enthalten. Diese Copolymerisate werden durch radikalische Copolymerisation der Monomeren 1), 2) und 3) nach 20 bekannten Polymerisationsverfahren hergestellt. Sie haben K-Werte im Bereich von 80 bis 150 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%).

25 Als kationische Polymerisate kommen des weiteren Copolymerisate aus 1 bis 99 Mol-%, vorzugsweise 30 bis 70 Mol-% Acrylamid und/oder Methacrylamid und 99 bis 1 Mol-%, vorzugsweise 70 bis 30 Mol-% Dialkylaminoalkylacrylaten und/oder -methacrylaten in Frage, z.B. Copolymerisate aus Acrylamid und N,N-Dimethylamino-
30 ethylacrylat oder N,N-Diethylaminoethylacrylat. Basische Acrylate liegen vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form vor. Die Quaternisierung kann beispielsweise mit Methylchlorid oder mit Dimethylsulfat erfolgen. Die kationischen Polymerisate haben K-Werte von 30 bis 300, vorzugsweise
35 100 bis 180 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%). Bei einem pH-Wert von 4,5 haben sie eine Ladungsdichte von mindestens 4 mVal/g Polyelektrolyt.

40 Geeignet sind auch Copolymerisate aus 1 bis 99 mol-%, vorzugsweise 30 bis 70 Mol-% Acrylamid und/oder Methacrylamid und 99 bis 1 Mol-%, vorzugsweise 70 bis 30 Mol-% Dialkylaminoalkylacrylamid und/oder -methacrylamid. Die basischen Acrylamide und Methacrylamide liegen ebenfalls vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter
45 oder in quaternisierter Form vor. Als Beispiele seien genannt N-Trimethylammoniummethacrylamidchlorid, N-Trimethylammoniumethylmethacrylamidchlorid, Trimethylammoniummethacrylamidmetho-

10

sulfat, Trimethylammoniummethylemethacrylamidmethosulfat, N-Ethyl-
dimethylammoniummethyleacrylamidethosulfat, N-Ethyldimethylammo-
niummethylemethacrylamidethosulfat, Trimethylammoniumpropylacryl-
amidchlorid, Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid, Trime-
5 thylammoniumpropylacrylamidmethosulfat, Trimethylammoniumpropyl-
methacrylamidmethosulfat und N-Ethyldimethylammoniumpropylacryl-
amidethosulfat. Bevorzugt ist Trimethylammoniumpropylmethacryl-
amidchlorid.

- 10 Als kationische Polymere kommen auch Polyallylamine in Betracht.
Polymerisate dieser Art werden erhalten durch Homopolymerisation
von Allylamin, vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in
quaternisierter Form oder durch Copolymerisieren von Allylamin
mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, entsprechend
15 der zuvor beschriebenen Copolymeren mit N-Vinylcarbonsäureamiden.
Bevorzugt sind Homo- und Copolymere des Diallyldimethylammonium-
chlorids.

- Zur erfindungsgemäßen kationischen Modifizierung von Stärke wird
20 beispielsweise eine wäßrige Suspension mindestens einer Stärke-
sorte mit einem oder mit mehreren der kationischen Polymeren auf
Temperaturen von 115 bis 180°C, vorzugsweise 120 bis 145°C unter
erhöhtem Druck zur Umsetzung gebracht, wobei die Reaktion in der
Weise geführt wird, daß bei höchstens 10 Gew.-% der Stärke ein
25 Molgewichtsabbau eintritt. Die wäßrigen Aufschlämmungen von
Stärke enthalten beispielsweise auf 100 Gew.-Teile Wasser 0,1 bis
10, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-Teile Stärke. Auf 100 Gew.-Teile
Stärke setzt man z.B. 0,1 bis 100, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-
Teile mindestens eines kationischen Polymerisats ein. Als kat-
30 ionische Polymere kommen dabei vorzugsweise partiell oder voll-
ständig hydrolysierte Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylform-
amid, Polyethylenimine und/oder Polyallylamin in Betracht.

- Beim Erhitzen der wäßrigen Stärkesuspensionen in Gegenwart von
35 kationischen Polymeren wird zunächst die Stärke aufgeschlossen.
Unter Stärkeaufschluß versteht man die Überführung der festen
Stärkekörner in eine wasserlösliche Form, wobei Überstrukturen
(Helixbildung, intramolekulare Wasserstoffbrücken usw.) aufgeho-
ben werden, ohne daß es zum Abbau von den, die Stärke aufbauenden
40 Amylose- und/oder Amylopektineinheiten zu Oligosacchariden oder
Glukose kommt. Die wäßrigen Stärkesuspensionen, die ein kationi-
sches Polymer gelöst enthalten, werden bei der Umsetzung auf Tem-
peraturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärken er-
hitzt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die eingesetzte
45 Stärke zu mindestens 90, vorzugsweise zu >95 Gew.-% aufgeschlos-
sen und mit dem kationischen Polymerisat modifiziert. Die Stärke
ist dabei klar gelöst. Vorzugsweise kann man nach der Umsetzung

11

der Stärke aus der Reaktionslösung bei Verwendung einer Celluloseacetatmembran mit einem Porendurchmesser von 1,2 µm keine unumgesetzte Stärke mehr abfiltrieren.

- 5 Die Umsetzung erfolgt bei erhöhtem Druck. Hierbei handelt es sich üblicherweise um den Druck, den das Reaktionsmedium in dem Temperaturbereich von 115 bis 180°C entwickelt. Er liegt beispielsweise bei 1 bis 10, vorzugsweise 1,2 bis 7,9 bar. Während der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch einer Scherung unterworfen. Falls man
- 10 die Umsetzung in einem Rührautoklaven durchführt, rührt man das Reaktionsgemisch beispielsweise mit 100 bis 2.000, vorzugsweise 200 bis 1.000 Umdrehungen/Minute. Die Reaktion kann praktisch in allen Apparaturen durchgeführt werden, in denen Stärke in der Technik aufgeschlossen wird, z.B. in einem Jetkocher. Die Ver-
- 15 weilzeiten des Reaktionsgemisches bei den erfindungsgemäß anzuwendenden Temperaturen von 115 bis 180°C betragen beispielsweise 0,1 Sekunden bis 1 Stunde und liegen vorzugsweise in dem Bereich von 0,5 Sekunden bis 30 Minuten.
- 20 Unter diesen Bedingungen werden zwar mindestens 90 % der eingesetzten Stärke aufgeschlossen und modifiziert, jedoch ist der Abbaugrad der Stärken (Molgewichtsabbau) gegenüber dem Stand der Technik wesentlich niedriger. Er beträgt höchstens 10 Gew.-% der eingesetzten Stärke. Vorzugsweise werden bei der erfindungs-
- 25 gemäßen Umsetzung weniger als 5 Gew.-% der Stärke abgebaut. Gel-permeationschromatographie-Analysen der Stärkenaufschlüsse erlauben eine quantitative Verfolgung des Abbaugrads der Stärke. Der Grad des Stärkeaufschlusses vom angequollenen Stärkekorn bis zur vollständig gelösten Stärke kann mit Hilfe mikroskopischer und
- 30 elektronenmikroskopischer Untersuchungen bestimmt werden.

- Die nativen Stärketypen können auch einer Vorbehandlung unterworfen werden, z.B. oxidativ, hydrolytisch oder enzymatisch abgebaut oder auch chemisch modifiziert werden. Auch hier sind die Wachs-
- 35 stärken, wie Wachskartoffelstärke und Wachsmaisstärke von besonderem Interesse.

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Umsetzungsprodukte haben beispielsweise bei einer Feststoffkonzentration
- 40 von 3,5 Gew.-% eine Viskosität von 50 bis 10.000, vorzugsweise 80 bis 4.000 mPa.s, gemessen in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20 Umdrehungen/Minute und einer Temperatur von 20°C. Der pH-Wert der Reaktionsmischungen liegt beispielsweise in dem Bereich von 2,0 bis 9,0, vorzugsweise 2,5 bis 8.

12

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen modifizierten Stärken werden als Trockenverfestigungsmittel für Papier verwendet. Die erfindungsgemäß kationisierten Stärken werden vorzugsweise dem Papierstoff in einer Menge von 0,5 bis 3,5, insbesondere 1,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, zugesetzt oder auf die Oberfläche eines bereits gebildeten Blattes aufgetragen. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäß hergestellten modifizierten Stärken dem Papierstoff zugesetzt. Sie weisen eine gute Retention am Papierstoff auf und haben gegenüber bekannten modifizierten Stärken des Standes der Technik den Vorteil, daß bei ihrem Einsatz der CSB-Wert (chemischer Sauerstoffbedarf) des Abwassers geringer ist.

Die erfindungsgemäß als Trockenverfestigungsmittel zu verwenden- den Umsetzungsprodukte aus Stärken und kationischen Polymeren können bei der Herstellung von allen bekannten Papier-, Pappen- und Kartonqualitäten verwendet werden, z.B. Schreib-, Druck- und Verpackungspapieren. Die Papiere können aus einer Vielzahl verschiedenartiger Fasermaterialien hergestellt werden, beispielsweise aus Sulfit- oder Sulfatzellstoff in gebleichtem oder ungebleichtem Zustand, Holzschliff, Altpapier, thermomechanischem Stoff (TMP) und chemothermomechanischem Stoff (CTMP). Der pH-Wert der Stoffsuspension liegt z.B. zwischen 4 und 10, vorzugsweise zwischen 6 und 8,5. Die Trockenverfestigungsmittel können sowohl bei der Herstellung von Rohpapier für Papiere mit geringem Flächengewicht (LWC-Papieren) sowie für Karton verwendet werden. Das Flächengewicht der Papiere beträgt zwischen 30 und 200, vorzugsweise 35 und 150 g/m², während es bei Karton bis zu 600 g/m² betragen kann. Die erfindungsgemäß hergestellten Papierprodukte haben gegenüber solchen Papieren, die in Gegenwart einer gleichen Menge nativer Stärke hergestellt wurden, eine merklich verbesserte Festigkeit, die beispielsweise anhand der Reißlänge, des Berstdrucks, des CMT-Werts und des Weiterreißwiderstands quantitativ erfaßt werden kann.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht. Die Viskositäten der Verfestiger wurden in wäßriger Lösung bei einer Feststoffkonzentration von 3,5 Gew.-% und einer Temperatur von 20°C in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20 Upm bestimmt.

Die Blätter wurden in einem Rapid-Köthen-Laborblattbildner hergestellt. Die Trockenreißlänge wurde gemäß DIN 53 112, Blatt 1 und der Trockenberstdruck nach Mullen, DIN 53 141 bestimmt.

45

13

Die Prüfung der Blätter erfolgte jeweils nach einer 24-stündigen Klimatisierung bei einer Temperatur von 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 %.

- 5 Der K-Wert der Polymerisate wurde nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, Seiten 58-64 und 71-74, (1932), bei einer Temperatur von 25°C in 5 %iger Kochsalzlösung und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% bestimmt. Dabei bedeutet $K=k \times 10^3$.

10 Beispiele

Polymer 1

- 15 Homopolymerisat aus N-Vinylformamid mit einem K-Wert von 85, aus dem 95 % der Formylgruppen durch Hydrolyse mit Salzsäure abgespalten wurden, in 12 %iger wäßriger Lösung mit pH-Wert 5.

Polymer 2

- 20 Hochmolekulares Polyethylenimin in 50 %iger wäßriger Lösung mit einer Viskosität von 28.000 mPa.s.

Beispiel 1 (Verfestiger 1)

- 25 Eine 3 %ige Aufschlämmung von nativer Kartoffelstärke in Wasser wird mit einer 50 %igen wäßrigen Lösung von Polymer 1 versetzt, so daß die resultierende Mischung 10 Gew.-% Polymer 1, bezogen auf die eingesetzte native Stärke, enthält. Die Mischung wird 20 min lang unter Rühren mit 500 Upm bei einer Temperatur von 30 130°C und einem Druck von 2,7 bar erhitzt und nach dem Abkühlen auf eine Temperatur von 25°C erfindungsgemäß als Trockenverfestigungsmittel für Papier verwendet. Der Molekulargewichtsabbau der Stärke liegt bei <5 %. Mikroskopische bzw. elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, daß keine grobkörnigen bzw. ange- 35 quollenen Stärkekörner mehr vorhanden sind, d.h. die Stärke war vollständig aufgeschlossen.

Beispiel 2 (Verfestiger 2)

- 40 Wie bei Verfestiger 1 beschrieben wird ein Trockenverfestigungsmittel hergestellt, indem man Polymer 1 mit nativer Maisstärke umsetzt. Der Molekulargewichtsabbau der Stärke lag unterhalb von 4 %. Die Stärke war praktisch vollständig aufgeschlossen.

14

Beispiel 3 (Verfestiger 3)

Wie bei Verfestiger 1 beschrieben wird ein Trockenverfestigungsmittel hergestellt, indem man Polymer 1 mit nativer Maisstärke
5 umgesetzt, wobei 97 % der Stärke aufgeschlossen waren und 3 % der Stärke einen Molekulargewichtsabbau erfahren haben.

Beispiel 4 (Verfestiger 4)

10 Wie bei Verfestiger 1 beschrieben wird ein Trockenverfestigungsmittel hergestellt, indem man Polymer 1 mit nativer Wachsmaisstärke umgesetzt, wobei 2 % der Stärke abgebaut und 98 % der Stärke aufgeschlossen waren.

15 Beispiel 5 (Verfestiger 5)

Wie bei Verfestiger 1 beschrieben wird ein Trockenverfestigungsmittel hergestellt, indem man Polymer 1 mit nativer Wachskartoffelstärke umgesetzt, wobei 4 % der Stärke abgebaut und 96 % der
20 Stärke aufgeschlossen waren.

Beispiel 6 (Verfestiger 6)

Wie bei Verfestiger 1 beschrieben wird ein Trockenverfestigungsmittel hergestellt, indem man anstelle des dort beschriebenen Polymeren 1 nun Polymer 2 mit nativer Wachskartoffelstärke umgesetzt, wobei 3 % der Stärke abgebaut und 97 % der Stärke aufgeschlossen
25 waren.

30 Beispiel 7 (Verfestiger 7)

Wie bei Verfestiger 1 beschrieben wird ein Trockenverfestigungsmittel hergestellt, indem man Polymer 2 mit nativer Maisstärke umgesetzt, wobei 2 % der Stärke abgebaut und 98 % der Stärke auf-
35 geschlossen waren.

Beispiel 8 (Verfestiger 8)

Wie bei Verfestiger 1 beschrieben wird ein Trockenverfestigungsmittel hergestellt, indem man Polymer 2 mit nativer Weizenstärke
40 umgesetzt, wobei 1 % der Stärke abgebaut und 99 % der Stärke aufgeschlossen waren.

15

Beispiel 9 (Verfestiger 9)

Wie bei Verfestiger 1 beschrieben wird ein Trockenverfestigungsmittel hergestellt, indem man Polymer 2 mit nativer Wachsmaisstärke umsetzt, wobei 2 % der Stärke abgebaut und 98 % der Stärke aufgeschlossen waren.

Beispiel 10 (Verfestiger 10)

10 Wie bei Verfestiger 1 beschrieben wird ein Trockenverfestigungsmittel hergestellt, indem man Polymer 2 mit nativer Wachskartoffelstärke umsetzt, wobei 4 % der Stärke abgebaut und 96 % der Stärke aufgeschlossen waren.

15 Verfestiger 11 (Vergleich)

Gemäß EP-B-0 282 761, Beispiel 7, wird ein Trockenverfestigungsmittel hergestellt, indem man Polymer 1 nach dem dort beschriebenen Verfahren mit nativer Kartoffelstärke umsetzt. Der Abbaugrad
20 der Stärke lag unterhalb von 5 %, nur 65 % der Stärke waren aufgeschlossen.

Verfestiger 12 (Vergleich)

25 Gemäß DE-A-3 719 480, Beispiel 1, wird ein Trockenverfestigungsmittel hergestellt, indem man Polymer 2 nach dem dort beschriebenen Verfahren mit nativer Kartoffelstärke umsetzt. Der Abbaugrad der Stärke lag unterhalb von 4 %, nur 68 % der Stärke waren aufgeschlossen.

30

Beispiel 11

In einem Rapid-Köthen-Blattbildner werden Blätter vom Flächen-
gewicht 120 g/m² hergestellt. Der Papierstoff besteht aus 80 % ge-
35 mischtem Altpapier und 20 % gebleichtem Buchensulfitzellstoff,
der auf 50° Schopper-Riegler gemahlen ist und zu dem der oben beschriebene Verfestiger 1 in einer Menge zugesetzt wird, daß der Feststoffgehalt an Verfestiger 1, bezogen auf trockenen Papierstoff 2,2 % beträgt. Der pH-Wert der Stoffsuspension wird auf 7,5
40 eingestellt. Die aus diesem Stoffmodell hergestellten Blätter werden klimatisiert und danach die Trockenreißlänge und der Trockenberstdruck nach den oben angegebenen Methoden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

16

Beispiele 12 bis 20

Das Beispiel 11 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man an-
stelle des darin beschriebenen Verfestigungsmittels die in Ta-
5 belle 1 angegebenen Verfestigungsmittel einsetzt. Die so
erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 21

10 Das Beispiel 11 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man an-
stelle des darin beschriebenen Verfestigungsmittels sukzessive
3 % aufgeschlossene native Maisstärke und 0,3 % Polymer 1 ein-
setzt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

15 Beispiel 22

Das Beispiel 11 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man an-
stelle des darin beschriebenen Verfestigungsmittels sukzessive
3 % aufgeschlossene native Wachsmaisstärke und 0,3 % Polymer 1
20 einsetzt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angege-
ben.

Beispiel 23

25 Das Beispiel 11 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man an-
stelle des darin beschriebenen Verfestigungsmittels sukzessive
3 % aufgeschlossene native Kartoffelstärke und 0,3 % Polymer 2
einsetzt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angege-
ben.

30

Beispiel 24

Das Beispiel 11 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man an-
stelle des darin beschriebenen Verfestigungsmittels sukzessive
35 3 % aufgeschlossene native Weizenstärke und 0,3 % Polymer 2 ein-
setzt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

40 Das Beispiel 11 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man an-
stelle des darin beschriebenen Verfestigungsmittels den Verfesti-
ger 11 einsetzt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1
angegeben.

45

Vergleichsbeispiel 2

Das Beispiel 11 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man an-
stelle des darin beschriebenen Verfestigungsmittels den Verfesti-
5 ger 12 einsetzt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1
angegeben.

Vergleichsbeispiel 3

10 Das Beispiel 11 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man an-
stelle des darin beschriebenen Verfestigungsmittels 3 % handels-
übliche kationisierte Stärke HI-CAT (Roquette) einsetzt. Die so
erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

15 Vergleichsbeispiel 4

Das Beispiel 11 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man an-
stelle des darin beschriebenen Verfestigungsmittels allein 3 %
native Kartoffelstärke, bezogen auf trockenen Faserstoff, ein-
20 setzt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 5

Das Beispiel 11 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man an-
25 stelle des darin beschriebenen Verfestigungsmittels allein 3 %
native Maisstärke, bezogen auf trockenen Faserstoff, einsetzt.
Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 6

30 Das Beispiel 11 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man an-
stelle des darin beschriebenen Verfestigungsmittels allein 3 %
native Wachsmaisstärke einsetzt. Die so erhaltenen Ergebnisse
sind in Tabelle 1 angegeben.

35

Vergleichsbeispiel 7

Das Beispiel 11 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man an-
stelle des darin beschriebenen Verfestigungsmittels allein 3 %
40 native Weizenstärke einsetzt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind
in Tabelle 1 angegeben.

18

Vergleichsbeispiel 8

Das Beispiel 11 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man anstelle des darin beschriebenen Verfestigungsmittels allein 3 % Polymer 1 einsetzt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 9

10 Das Beispiel 11 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man anstelle des darin beschriebenen Verfestigungsmittels allein 3 % Polymer 2 einsetzt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

15 Vergleichsbeispiel 10

Das Beispiel 11 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man kein Verfestigungsmittel zusetzt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1

	Beispiel	zum Papierstoff zugesetzter Verfestiger	Trockenreißläng [m]	Trockenberstdruck [kPa]
5	11	1	3556	248
	12	2	3642	248
	13	3	3704	260
	14	4	3748	255
10	15	5	3796	257
	16	6	3549	239
	17	7	3283	225
	18	8	3344	223
15	19	9	3425	233
	20	10	3602	244
	21	Polymer 1/Maisstärke	3057	200
	22	Polymer 1/Wachsmaisstärke	3069	206
20	23	Polymer 1/Kartoffelstärke	3162	211
	24	Polymer 2/Weizenstärke	2225	202
	Vergl.bsp. 1	9	3037	173
	Vergl.bsp. 2	10	3186	167
25	Vergl.bsp. 3	HI-CAT (Roquette)	2954	215
	Vergl.bsp. 4	Kartoffelstärke	3055	193
	Vergl.bsp. 5	Maisstärke	3111	205
	Vergl.bsp. 6	Wachsmaisstärke	3147	195
30	Vergl.bsp. 7	Weizenstärke	3047	192
	Vergl.bsp. 8	Polymer 1	3015	191
	Vergl.bsp. 9	Polymer 2	2835	178
	Vergl.bsp.10	ohne	2607	173

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur kationischen Modifizierung von Stärke durch Um-
5 setzung von Stärke mit Polymeren, die Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthalten, in wäßrigem Medium bei Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke in Abwesenheit von Oxidationsmitteln, Polymerisationsinitiatoren und Alkali, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in
10 dem Temperaturbereich von 115 bis 180°C unter erhöhtem Druck in der Weise durchführt, daß bei höchstens 10 Gew.-% der Stärke ein Molgewichtsabbau eintritt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
15 mindestens 90 Gew.-% der eingesetzten Stärke aufschließt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Stärke eine native Stärke aus der Gruppe Maisstärke, Kartoffelstärke, Weizenstärke, Reisstärke, Tapiokastärke, Sa-
20 gostärke, Sorghumstärke, Maniokstärke, Erbsenstärke oder Mischungen der genannten nativen Stärken einsetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Stärke einsetzt, die einen Amylopetkingehalt von
25 mindestens 95 Gew.-% hat.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Stärke eine native Stärke aus der Gruppe Wachsmaisstärke, Wachskartoffelstärke, Wachswizen-
30 stärke oder Mischungen der genannten Stärken einsetzt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man auf 100 Gew.-Teile Stärke 0,1 bis 100 Gew.-Teile mindestens eines kationischen Polymerisats einsetzt.
35
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man auf 100 Gew.-Teile Stärke 1 bis 10 Gew.-Teile mindestens eines kationischen Polymerisats einsetzt.
- 40 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationische Polymere partiell oder vollständig hydrolysierte Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylformamid, Polyethylenimin und/oder Polyalkylenamine ein-
45 setzt.

21

9. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 8 erhältlichen modifizierten Stärken als Trockenverfestigungsmittel für Papier.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/EP 95/04075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08B31/00 C08B35/00 D21H17/29 D21H21/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08B D21H C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 054 739 (NALCO CHEMICAL COMPANY) 7 May 1971 see page 1, line 1 - line 5 see page 6, line 29 - page 7, line 14 see page 9, line 25 - line 34 ---	1-9
A	GB,A,1 268 118 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 22 March 1972 see page 2, line 12 - line 30 see page 2, line 56 - line 60 ---	1,3,6-8
A	US,A,4 097 427 (THOMAS AITKEN ET AL.) 27 June 1978 cited in the application see abstract --- -/--	1,9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 February 1996

Date of mailing of the international search report

29. 02. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Mazet, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/EP 95/04075

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,3 674 725 (AITKEN ET AL.) 4 July 1972 see column 3, line 10 - line 40 see abstract ---	1,9
A	WO,A,90 11404 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 4 October 1990 see abstract; claim 2 -----	1,3,8,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/04075

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2054739	07-05-71	AU-A- 5818669 DE-A- 1938015 GB-A- 1259533	21-01-71 11-02-71 05-01-72
GB-A-1268118	22-03-72	NONE	
US-A-4097427	27-06-78	CA-A- 1106996	11-08-81
US-A-3674725	04-07-72	CA-A- 969298	10-06-75
WO-A-9011404	04-10-90	DE-A- 3909004 CA-A- 2030540 EP-A, B 0418343 ES-T- 2043361 FI-B- 95943 JP-T- 3505239 NO-B- 175383 US-A- 5262008	27-09-90 19-09-90 27-03-91 16-12-93 29-12-95 14-11-91 27-06-94 16-11-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04075A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08B31/00 C08B35/00 D21H17/29 D21H21/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08B D21H C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 054 739 (NALCO CHEMICAL COMPANY) 7.Mai 1971 siehe Seite 1, Zeile 1 - Zeile 5 siehe Seite 6, Zeile 29 - Seite 7, Zeile 14 siehe Seite 9, Zeile 25 - Zeile 34 ---	1-9
A	GB,A,1 268 118 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 22.März 1972 siehe Seite 2, Zeile 12 - Zeile 30 siehe Seite 2, Zeile 56 - Zeile 60 ---	1,3,6-8
A	US,A,4 097 427 (THOMAS AITKEN ET AL.) 27.Juni 1978 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung ---	1,9
-/--		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Altes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Februar 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29. 02. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mazet, J-F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/04075

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,3 674 725 (AITKEN ET AL.) 4.Juli 1972 siehe Spalte 3, Zeile 10 - Zeile 40 siehe Zusammenfassung ---	1,9
A	WO,A,90 11404 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 4.Oktober 1990 siehe Zusammenfassung; Anspruch 2 -----	1,3,8,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/04075

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2054739	07-05-71	AU-A- 5818669 DE-A- 1938015 GB-A- 1259533	21-01-71 11-02-71 05-01-72
GB-A-1268118	22-03-72	KEINE	
US-A-4097427	27-06-78	CA-A- 1106996	11-08-81
US-A-3674725	04-07-72	CA-A- 969298	10-06-75
WO-A-9011404	04-10-90	DE-A- 3909004 CA-A- 2030540 EP-A, B 0418343 ES-T- 2043361 FI-B- 95943 JP-T- 3505239 NO-B- 175383 US-A- 5262008	27-09-90 19-09-90 27-03-91 16-12-93 29-12-95 14-11-91 27-06-94 16-11-93